



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 776 910 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.1997 Patentblatt 1997/23

(51) Int. Cl.⁶: C08F 8/30

(21) Anmeldenummer: 96118751.5

(22) Anmeldetag: 22.11.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

(30) Priorität: 29.11.1995 DE 19544479

(71) Anmelder: Röhm GmbH
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:

- Albrecht, Klaus, Dr.
55129 Mainz-Hechtsheim (DE)
- Schikowsky, Hartmut
64283 Darmstadt (DE)
- Höss, Werner
63150 Heusenstamm (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines imidierten Polymerisats von Alkylestern**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines imidierten Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure mit einem Gehalt an Carbonsäureeinheiten von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, durch Imidierung eines Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure in zwei Verfahrensschritten (a) und (b),

dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Verfahrensschritt (a) Ammoniak als Imidierungsmittel eingesetzt wird und im zweiten Verfahrensschritt (b) Methylamin als Imidierungsmittel eingesetzt wird wobei das molare Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks zu eingesetztem Methylamin 1 : 0,3 bis 1 : 3 beträgt.

EP 0 776 910 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung eines imidierten Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure mit einem Gehalt von Methacrylsäure-Einheiten von weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das Polymere.

Stand der Technik

Die teilweise oder vollständige Imidierung von Polymerisaten von Alkylestern der Methacrylsäure durch die Umsetzung mit einem Imidierungsmittel, z. B. einem primären Amin, ist z. B. aus der US 2.146.209 bekannt. Das Polymerisat wird in An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels mit dem Imidierungsmittel gegebenfalls unter Druck auf Temperaturen von 140 bis 250 ° C erhitzt.

Während es beim Einsatz überschüssigen Imidierungsmittels möglich ist ein vollständig imidiertes Polymerisat zu erhalten, hat es sich bisher als nicht möglich erwiesen, Polymethylmethacrylat durch eine unterschüssige Menge an Imidierungsmittel in ein nur aus Methylmethacrylat- und Methacrylimid-Einheiten aufgebautes Polymerisat umzuwandeln. Man findet in diesem Fall stets auch Einheiten der Methacrylsäure und des Methacrylsäureanhydrids, die durch Nebenreaktionen entstehen (siehe z. B. G. Schröder (1966) in Makromolekulare Chemie, Band 96, S. 227 - 244). Die Carboxyl- und Anhydridgruppen können unerwünschte Auswirkungen haben, indem sie insbesondere die Witterungsbeständigkeit, die Alkalibeständigkeit und die Mischbarkeit mit anderen thermoplastischen Kunststoffen beeinträchtigen.

Aus EP 216 505 ist bekannt, daß Polymethacrylimide mit anderen thermoplastischen Polymeren unverträglich sind, wenn sie mehr als etwa 0,3 bis 0,4 Milliäquivalente an Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen enthalten. Dies entspricht einem Gehalt an 2,5 bis 3,5 Gew.-% Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten. Solche Einheiten entstehen neben Methacrylsäurealkylimid-Einheiten bei der Umsetzung von Polymethylmethacrylat mit primären Aminen. Bei hohen Imidierungsraten, d. h. wenn 95 % oder mehr der imidierbaren Gruppen des Polymerisats zu Imidgruppen umgesetzt sind, liegt der Gehalt an Carbonsäure- oder Anhydridgruppen in der Regel unter der oben genannten Grenze. Häufig werden jedoch geringere Imidierungsgrade unterhalb von 95 % angestrebt, so daß die vermehrte Bildung der Carbonsäure- oder Anhydridgruppen ein Problem darstellt.

EP 456 267 (US 5.135.985) beschreibt Polymethacrylalkylimide mit weniger als 2,5 Gew.-% Methacrylsäure-Einheiten, die durch homogene Mischung von Polymethacrylalkylimiden mit unterschiedlichen Imidierungsgraden hergestellt werden können. Auch diese Herstellungsweise ist sehr aufwendig, da ständig Polymere mit unterschiedlichem Imidierungsgrad als Rohstoffe für die Herstellung eines Polymethacrylalkylimids

bereitgestellt werden müssen.

In EP 441 148 (US 5.110.877) wird ein Verfahren zum Imidieren eines Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure durch Umsetzung mit einem Imidierungsmittel, bei dem ein Teil des Imidierungsmittels erst zugesetzt wird nachdem das zuvor zugesetzte Imidierungsmittel wenigstens teilweise oder ganz umgesetzt ist, beschrieben. Als geeignete Imidierungsmittel werden Ammoniak oder primäre Amine, wie z. B. Methylamin, genannt. Das Verfahren ermöglicht es Polymethacrylalkylimide mit niedrigen Gehalten an Methacrylsäure-Einheiten von 1,3 bzw. 1,7 Gew.-% bei Imidierungsgraden von ca. 80 % herzustellen. Im Vergleich dazu wird der Gehalt an Methacrylsäure-Einheiten beim nicht erfindungsgemäßen Standardverfahren mit 4,9 Gew.-% angegeben.

Gemäß der Lehre von EP 216 505 wird die Mischbarkeit von Polymethacrylalkylimiden mit anderen thermoplastischen Polymeren verbessert, wenn die Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten durch eine Nachbehandlung des Polymeren mit einem Alkylierungsmittel, wie Orthoameisensäureestern, unter Bildung von Methacrylester-Einheiten, umgesetzt werden. Auf diese Weise können beispielsweise Polymethacrylalkylimide mit weniger als 0,1 Milliäquivalenten Säure- und Anhydridgruppen pro g (ca. 0,8 Gew.-%) bei Imidierungsgraden von ca. 60 Gew.-% hergestellt werden. Die Nachalkylierung ist zwar sehr effektiv, sie erfordert jedoch einen zusätzlichen und teuren Verfahrensschritt.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein einfaches Verfahren zur Imidierung von Polymeren aus Alkylestern der Methacrylsäure zu entwickeln, bei dem Polymethacrylalkylimide mit deutlich geringerem Gehalt an Carbonsäure-Einheiten als in der EP 441 148 erhalten werden. Auf einen Nachbehandlungsschritt, wie in der EP 216 505 sollte dabei verzichtet werden.

In der Praxis zeigt sich häufig, daß insbesondere Carbonsäure-Einheiten in Polymethacrylalkylimiden von Nachteil sind. Dagegen halten sich die unerwünschten Auswirkungen vorhandener Carbonsäureanhydridgruppen in tolerierbaren Grenzen. Daher genügt es, in erster Linie ein nahezu von Carbonsäuregruppen freies Polymethacrylimid herzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines imidierten Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure mit einem Gehalt an Carbonsäureeinheiten von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, durch Imidierung eines Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure in zwei Verfahrensschritten (a) und (b) dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Verfahrensschritt

(a) Ammoniak als Imidierungsmittel eingesetzt wird

und im zweiten Verfahrensschritt

(b) Methylamin als Imidierungsmittel eingesetzt wird

wobei das molare Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks zum eingesetzten Methylamin 1 : 0,3 bis 1 : 3 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach ausführbar und liefert Polymethacrylalkylimide mit praxisgerechten Imidierungsgraden, die aufgrund des geringen Gehalts an Methacrylsäure-Einheiten sehr gute Praxiseigenschaften aufweisen. Unerwartet war dabei, daß durch das definierte Verhältnis von Ammoniak und Methylamin in den Verfahrensschritten (a) bzw. (b) Nebenreaktionen, die zum Vorhandensein von Methacrylsäure-Einheiten im Endprodukt führen, offensichtlich ausbleiben. Die erhaltenen Polymere weisen hohe Vicat Erweichungstemperaturen auf und sind gut verarbeitbar.

Ausführung der Erfindung

Als Ausgangsstoff für die Imidierung verwendet man ein Polymerisat von Alkyestern der Methacrylsäure, das im allgemeinen zu mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 95 bis 100 Gew.-% aus Einheiten von Alkyestern der Methacrylsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest besteht. Bevorzugt ist Methylmethacrylat. Bevorzugte Polymerisate sind zu wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-% aus Methylmethacrylat aufgebaut. Als Comonomere kommen alle mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren, insbesondere Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Acryl- oder Methacrylnitril, Acryl- oder Methacrylamid, Styrol oder auch Maleinsäureanhydrid in Betracht. Bevorzugt sind thermoplastisch verarbeitbare Polymerisate dieser Art mit einer reduzierten Viskosität im Bereich von 20 bis 92, vorzugsweise von 50 bis 80 ml/g (gemessen nach ISO 8257, Teil 2). Sie werden im Form eines Pulvers oder Granulats mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 0,03 bis 3 mm eingesetzt. Ebenso können sie als Schmelze aus einem vorgeschalteten kontinuierlichen Polymerisationsverfahren eingetragen werden.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß in einem Verfahrensschritt (a) zunächst Ammoniak als Imidierungsmittel verwendet wird, in einem darauffolgenden Verfahrensschritt (b) Methylamin eingesetzt wird und das molare Verhältnis von eingesetztem Ammoniak zum eingesetzten Methylamin 1 : 0,3 bis 1 : 3, vorzugsweise 1 : 0,8 bis 1 : 2,7, besonders bevorzugt 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 beträgt. Unterhalb dieses Bereiches können verstärkt Trübungen des erhaltenen Polymethacrylimids auftreten. Bei einem molaren Überschuß von Methylamin bezogen auf den eingesetzten Ammoniak steigt wiederum der Anteil der Carbonsäuregruppen im Polymeren in unerwünschter Weise an.

Das Verfahren der Erfindung kann kontinuierlich

oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im letztgenannten Fall wird der Ammoniak zu Beginn der Umsetzung im Verfahrensschritt (a) zugegeben und das Methylamin allmählich oder in einem oder mehreren Teilen nach Umsetzung des Ammoniaks im Verfahrensschritt (b) zugesetzt. Beispielweise kann das Imidierungsmittel mit einer Druckpumpe gleichmäßig oder in periodischen Anteilen in den auf Reaktionstemperatur erhitzten Reaktor eingepreßt werden. Gegebenenfalls wird jeweils vor dem Zusatz eines weiteren Teils des Imidierungsmittels die im Reaktor angesammelte Gasphase entspannt, wodurch die bis dahin gebildeten flüchtigen Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird die Imidierung zweckmäßig in einem Rohrreaktor durchgeführt und das Polymerisat und das Imidierungsmittel werden kontinuierlich in den Rohrreaktor eingeleitet. An einer ersten Einlaßöffnung wird der erste Teil des Imidierungsmittels, der Ammoniak, eingeleitet und mit dem schmelzflüssigen Polymerisat vermischt. Weitere Anteile des Imidierungsmittels können an einer oder mehreren Stellen in den Rohrreaktor eingeführt werden, an denen das zuvor eingeleitete Imidierungsmittel teilweise oder ganz umgesetzt ist. Als Rohrreaktor wird vorzugsweise ein Ein- oder ein Mehrschneckenextruder verwendet. Auch hier können Druck- und Entgasungszonen miteinander abwechseln, um aus dem im Extruder allmählich weiterbewegten Reaktionsgemisch jeweils vor dem Zusatz weiteren Imidierungsmittels die bis dahin gebildeten flüchtigen Reaktionsprodukte zu entfernen. Weiterhin können auch statische Mischer als Reaktoren verwendet werden.

Beispielweise kann 1 Grundmol Polymethylmethacrylat (die Bezeichnung "Grundmol" bezieht sich auf die den polymerisierten Estereinheiten zugrundeliegende Menge des Estermonomeren) im Verfahrensschritt (a) mit 0,1 bis 1 Mol Ammoniak umgesetzt werden. Gute Resultate werden z. B. mit 0,2 bis 0,8 Mol Ammoniak erhalten, besonders bevorzugt sind 0,4 bis 0,6 Mol. Der Ammoniak kann vorzugsweise in einer bis fünf Zugabemengen zugesetzt werden. Nach weitgehender Umsetzung des Ammoniaks erfolgt dann im Verfahrensschritt (b) die Zugabe von Methylamin in einem molaren Verhältnis von 0,3 bis 3, vorzugsweise von 0,8 bis 2,7, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,1 jeweils bezogen auf die insgesamt eingesetzte Menge des Ammoniaks. Die Zugabe des Methylamins kann in analoger Weise, bevorzugt in ein bis fünf Zugabemengen erfolgen.

Vorzugsweise wird die Umsetzung mit dem Imidierungsmittel abgebrochen bevor das Polymerisat vollständig imidiert ist. Zu diesem Zweck können die Imidierungsmittel in einer Gesamtmenge von z. B. 0,2 bis 2,5, vorzugsweise von 0,5 - 1,5, besonders bevorzugt von 0,8 - 1,2 Mol pro Grundmol der Estereinheiten eingesetzt werden. Es ist jedoch stets das festgelegte Mengenverhältnis von Ammoniak zu Methylamin einzuhalten. Man erhält dann Polymerisate, die zu etwa 20

bis 80 Grundmol-% aus cyclischen Methacrylimideinheiten aufgebaut sind und nur äußerst geringe Mengen, unter 1 Gew.-%, an Methacrylsäure-Einheiten aufweisen.

Das Imidierungsverfahren kann weitgehend in an sich bekannter Weise, z. B. wie in EP 441 148 beschrieben, ausgeführt werden. Die Imidierung läuft am besten bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur bzw. mindestens 20 ° C oberhalb der Vicat-B-Erweichungstemperatur nach ISO 306 des Ausgangspolymeren ab. Noch besser wird eine Umsetzungstemperatur gewählt, die mindestens 20 ° C oberhalb der Erweichungstemperatur des entstehenden imidierten Polymerisats liegt. Da die Vicat-Erweichungstemperatur des imidierten Polymeren in der Regel die Zielgröße des Verfahrens ist und der zu erreichende Imidierungsgrad danach festgelegt wird, ist es ebenso leicht möglich, die erforderliche Mindest-Temperatur zu bestimmen. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 140 bis 300, insbesondere von 150 bis 260 ° C, besonders bevorzugt von 200 - 250 ° C. Um das Polymerisat nicht mehr als nötig thermisch zu belasten, kann z. B. die Umsetzungstemperatur ausgehend von einer Temperatur dicht über der Schmelztemperatur des Ausgangspolymeren, allmählich bzw. stufenweise gesteigert werden und erst zuletzt die Erweichungstemperatur des imidierten Endprodukts um wenigstens 20 ° C überschreiten. Innerhalb der Umsetzungsstufen wird vorzugsweise mit konstantem Druck, der bei 50 bis 500 bar liegen kann, gearbeitet. Zwischen den einzelnen Verfahrensstufen kann, z. B. zur Entgasung, entspannt werden. Dabei kann die Temperatur des Reaktionsgemisches sinken und muß danach wieder auf den erforderlichen Wert erhöht werden. Wird Imidierungsmittel unter Umsetzungsbedingungen zugeführt, so muß dafür natürlich ein entsprechend hoher Druck angewendet werden.

Die Umsetzungsdauer richtet sich nach der Reaktionsgeschwindigkeit unter den angewandten Bedingungen. Sie kann deutlich kürzer sein als die Reaktionszeit, die zu einer vollständigen Imidierung benötigt würde, soll aber jedenfalls ausreichen, um eine teilweise, z. B. 20 - 80 %-ige vorzugsweise 30 - 60 %-ige Imidierung des Polymeren zu gewährleisten. Im allgemeinen sind dafür 10 sec bis 30 min, vorzugsweise 1 bis 7 min, pro Verfahrensstufe ausreichend. Als Richtwert können 4 - 6 min gelten.

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls in einer oder in beiden Verfahrensstufen in Anwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden, wie beispielsweise aus US 2 146 209, DE 1 077 872, DE 1 088 231 oder EP 234 726 bekannt. Geeignete Lösungsmittel sind vor allem solche, die bei Raumtemperatur flüssig und bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls bei Unterdruck flüchtig sind und sich von dem imidierten Polymerisat leicht abtrennen lassen. Sie können entweder für das Ausgangspolymerisat oder für das imidierte Polymerisat oder für beide Lösungsmittel sein, gegebenenfalls nur unter Umsetzungsbedingungen, jedoch ist dies nicht grundsätzlich

notwendig. Zu den verwendbaren Lösungs- und Verdünnungsmitteln zählen Mineralöle, Benzinkohlenwasserstoffe, Aromaten, Alkanole, z. B. Methanol, Ether, Ketone, Ester, Halogen-Kohlenwasserstoffe, sowie auch Wasser.

Nach der letzten Umsetzungsstufe wird entspannt und das imidierte Polymerisat abgekühlt. Dabei können das ggf. mitverwendete Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zusammen mit überschüssigem Imidierungsmittel und abgespaltenem Alkanol von dem imidierten Polymerisat abgetrennt werden. Diese Verfahrensstufe gestaltet sich besonders vorteilhaft, wenn das Verfahren zumindest in der letzten Stufe in einem Rohrreaktor, insbesondere einem Extruder durchgeführt wird. Die vom Polymerisat abzutrennenden Stoffe können in flüssiger Form oder in Dampfform vor dem Ende des Rohrreaktors an einer oder mehreren Stellen abgenommen werden, wo das Polymerisat noch im Schmelzzustand vorliegt. Dabei kann der erste Anteil dieser Stoffe unter dem vollen Reaktionsdruck und die letzten Reste aus einer Entspannungszone im Unterdruck abgenommen werden. Dafür können an sich bekannte ein- oder mehrstufige Entgasungsextruder eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das ganze Reaktionsgemisch aus dem Rohrreaktor ausgetragen werden, entspannt, gekühlt und zerkleinert und erst danach von den Nebenbestandteilen getrennt werden. Zu diesem Zweck kann das erkaltete und zerkleinerte Polymerisat mit einem geeigneten Lösungsmittel oder mit Wasser gewaschen werden.

Das so erhaltene imidierte Produkt kann in an sich bekannter Weise, z. B. thermoplastisch, verarbeitet werden. Aufgrund des extrem niedrigen Gehalts an Methacrylsäure-Gruppen im Polymerisat, zeichnet es sich durch eine gute Mischbarkeit und Verträglichkeit mit anderen Polymerisaten aus. Die Witterungsbeständigkeit ist ebenfalls sehr gut, da die Wasseraufnahme bei Feuchtigkeit deutlich reduziert ist. Hierbei spielt der im Vergleich zu den Carboxyl-Gruppen höhere Anteil an Anhydridgruppen eine nur unwesentliche Rolle. Dies könnte z. B. darauf zurückzuführen sein, daß die Anhydridgruppen im Innern des Polymermoleküls relativ gut vor hydrolytischer Einwirkung durch Feuchtigkeit geschützt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es in zwei einfach durchzuführenden Verfahrensschritten ein für praktische Anwendung hochwertiges Polymethacrylalkylimid zu erhalten.

BEISPIELE

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Auf einer Reaktionsextrusionsanlage, bestehend aus einem Reaktionsextruder mit nachgeschaltetem Druckhalteventil, einem Entgasungsextruder mit 2 Entgasungsöffnungen und angeschlossenen Vakuumleitungen wurden die Polymerreaktionen durchgeführt. Der Reaktionsextruder hat einen Schneckendurchmesser von D = 45 mm und enthält ein hochwirksames

Mischteil zur homogenen Vermischung der Reaktionskomponenten.

Je Stunde werden 10 kg einer PMMA-Formmasse eingebracht. Zu Beginn des Mischteils werden in die 250 °C heiße Polymerschmelze bei einem Druck von 260 bar 2000 g/h Methylamin eingebracht. Das Reaktionsgemisch wird über das Druckhalteventil entspannt und in den Entgasungsextruder eingeführt.

Der Entgasungsextruder besitzt einen Schnecken-durchmesser von D = 30 mm bei einer Länge von 30 D. Die am Ende des Entgasungsextruders ausgetragene Formmasse ist glasklar.

Durch NMR-Analyse wurde ein Gehalt von 70 Gew.-% Dimethacryl-N-Methylimideinheiten festgestellt. Durch Titration mit KOH wurden 4,8 Gew.-% Methacrylsäure-Einheiten festgestellt; durch Hydrolyse des Produktes und erneute Titration konnte 5 Gew.-% Säureanhydrideinheiten gefunden werden.

Beispiel 2 (Erfindungsgemäß):

Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wird dahingehend modifiziert, daß im Reaktionsextruder eine zweite Dosierstelle im Bereich des Mischers angebracht wird. In die erste Dosierstelle wurde nun Ammoniak in einer Menge von 436 g/h eindosiert. Anschließend wurde in die zweite Dosierstelle Methylamin in einer Menge von 796 g/h zudosiert. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von Ammoniak zu Methylamin von 1 : 1. Nach weiterer Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurde ein Produkt erhalten mit 30 Gew.-% Dimethacryl-N-Methylimideinheiten, einen nicht nachweisbaren Anteil von Methacrylsäure-Einheiten (Nachweisgrenze < 0,01 Gew.-%) und Säureanhydrid-Einheiten von 11,9 Gew.-%.

Beispiel 3 (Erfindungsgemäß)

Bei gleicher Verfahrensweise wie im Beispiel 2 wird in der ersten Dosierstelle 250 g/h Ammoniak zudosiert und anschließend in der zweiten Dosierstelle eine Menge von 1 100 g/h Methylamin. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 1 : 2,5. Das Produkt zeigt einen Imidgehalt von 59,1 Gew.-%, Dimethacryl-N-Methylimid, einen Gehalt von 0,8 Gew.-% Methacrylsäure- sowie 4,8 Gew.-% Säureanhydrid-Einheiten.

Beispiel 4 (Erfindungsgemäß)

Auf einer Reaktionsanlage, bestehend aus Reaktionsextruder 1 und Reaktionsextruder 2 in der Ausführung gemäß Beispiel 1 wird bei einem Massedurchsatz von 10 kg pro Stunde einer PLEXIGLAS® 8H-Formmasse (Copolymerisat aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat- und 1 Gew.-% Methylacrylat-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. $1,5 \times 10^5$) in Extruder 1 eine Menge von 550 g pro h Ammoniak eingepreßt. Nach einer Reaktionszeit (mittlere Verweilzeit) von 5 min wird die Reaktionsmischung über ein Ent-

spannungsventil in einen Entgasungsextruder entspannt und über zwei Entgasungszonen flüchtige, gasförmige Anteile entfernt. Über eine beheizte Rohrleitung wird die heiße Schmelze in den Extruder 2 geführt. In Extruder 2 wird in das Mischteil eine Menge von 500 g pro h Methylamin zugegeben und zur Reaktion gebracht (Dies entspricht einem molaren Verhältnis von Ammoniak zu Methylamin von etwa 1 : 0,5). Nach Überleitung an den nachgeschalteten Entgasungsextruder wird nach nochmaliger Entgasung die Schmelze als Strang abgezogen, gekühlt und zu Granulat geschnitten. Das erhaltene Granulat ist farblos und glasklar.

Aus dem Granulat wurden Probekörper 80 x 10 x 4 spritzgegossen und die Vicatweichungstemperatur nach ISO 306, Verfahren B, mit 160°C bestimmt. Die Analyse des Produktes ergab einen Gehalt von 7,9 Gew.-% Säureanhydrid bei einem Imidgehalt von 57 Gew.-%. Der analytische Gehalt an Methacrylsäure-Einheiten lag unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,01 Gew.-%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines imidierten Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure mit einem Gehalt an Carbonsäureeinheiten von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, durch Imidierung eines Polymerisats von Alkylestern der Methacrylsäure in zwei Verfahrensschritten (a) und (b), dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Verfahrensschritt

(a) Ammoniak als Imidierungsmittel eingesetzt wird

und im zweiten Verfahrensschritt

(b) Methylamin als Imidierungsmittel eingesetzt wird

wobei das molare Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks zu eingesetztem Methylamin 1 : 0,3 bis 1 : 3 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks zu eingesetztem Methylamin 1 : 0,8 bis 1 : 2,7 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks zu eingesetztem Methylamin 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 beträgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Extruder durchgeführt wird.

5. Polymethacrylalkylimid-Polymer mit einem Imidie-

rungsgrad von 20 bis 80 Gew.-% und einem Säureanhydridgehalt von mehr als 4 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Methacrylsäure-Gruppen weniger als 1 Gew.-% beträgt.

5

6. Polymethacrylalkylimid-Polymer mit einem Imidierungsgrad von 20 bis 40 Gew.-% und einem Säureanhydridgehalt von mehr als 10 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Methacrylsäure-Einheiten weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.

10

7. Polymethacrylalkylimid-Polymer mit einem Imidierungsgrad von 40 bis 70 Gew.-% und einem Säureanhydridgehalt von mehr als 4 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Methacrylsäure-Einheiten weniger als 1 Gew.-% beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 666 161 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95100537.0**

(51) Int. Cl.⁶: **B29C 47/52**

(22) Anmeldetag: **17.01.95**

(30) Priorität: **29.01.94 DE 4402666**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.95 Patentblatt 95/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: **Vetter, Heinz, Dr. Ing.**
Taunusstrasse 92
D-64380 Rossdorf (DE)
Erfinder: **Höss, Werner**
Hohe Bergstrasse 43
D-63150 Heusenstamm (DE)
Erfinder: **Dutschke, Joachim, Dr.**
Dammstrasse 26
D-64625 Bensheim (DE)
Erfinder: **Schikowsky, Hartmut**
Karlstrasse 1
D-64283 Darmstadt (DE)

(54) **Verfahren zum Kurzzeitigen Behandeln einer Kunststoffschmelze mit einem flüssigen Behandlungsmittel und dabei hergestellter Kunststoff.**

(57) Zum kurzzeitigen Behandeln einer Kunststoffschmelze mit einem flüssigen Behandlungsmittel unter Druck wird die Kunststoffschmelze in abgegrenzte Teilmengen zerteilt, einzelne Teilmengen mit dem Behandlungsmittel in Berührung gebracht und innerhalb einer Verweilzeit von weniger als einer Sekunde mit Anteilen wenigstens einer anderen Teilmenge vereinigt, von der entstandenen Mischung Anteile abgetrennt und mit einer anderen Teilmenge vereinigt. Die Vorgänge des Abtrennens und Vereinigens werden mehrfach in Zeitabständen von weniger als einer Sekunde bis zur Bildung einer innigen Mischung der Kunststoffschmelze mit dem Behandlungsmittel wiederholt.

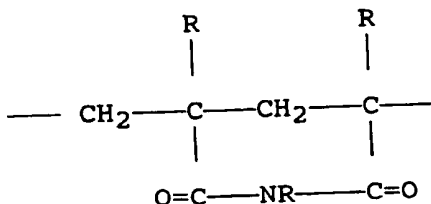
Dadurch lassen sich besonders gleichmäßig aufgebaute thermoplastische Kunststoffe gewinnen, z.B. Polymethacrylalkylimid-Kunststoffe, die mit Polymethylmethacrylat verträglich sind.

EP 0 666 161 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kurzzeitigen Behandeln einer Kunststoffschmelze mit einem flüssigen Behandlungsmittel unter einem Druck und bei einer Temperatur, bei denen das Behandlungsmittel im flüssigen Zustand vorliegt, wobei die Mischung anschließend entspannt und einer Entgasung unter vermindertem Druck unterworfen wird. Die Erfindung betrifft weiterhin klare thermoplastische Kunststoffe, enthaltend einen Polymethacrylimid-Kunststoff oder daraus hergestellte klare Polymermischungen mit Polymethylmethacrylat.

Stand der Technik

Ein Behandlungsverfahren der oben genannten Art wird zum Beispiel angewendet, um Polymethylmethacrylat in Polymethacrylimid-Kunststoffe umzuwandeln. Nach DE-C 26 52 118 wird Polymethylmethacrylat in einem Extruder aufgeschmolzen und in die Schmelze unter Druck Ammoniak oder ein primäres Amin eingepreßt. Diese Behandlungsmittel setzen sich mit den polymerisierten Einheiten des Methylmethacrylats zu cyclischen Glutarimid-Einheiten der Formel



um, wobei R vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt. Dabei wird Methanol abgespalten, das in einer nachfolgenden Entgasungszone unter vermindertem Druck verdampft und aus dem Extruder abgezogen wird. Der Grad dieser als Imidierung bezeichneten Umsetzung richtet sich nach dem molaren Verhältnis des Ammoniaks oder Amins zu den gleichzeitig vorliegenden Einheiten des Methylmethacrylats. Mit einem Überschuß an Ammoniak oder Amin erreicht man eine weitgehende oder vollständige, mit unterstöchiometrischen Mengen eine teilweise Imidierung. Gleichzeitig entstehen Einheiten von Methacrylsäure bzw. Methacrylsäureanhydrid.

Aus der EP-A 216 505 ist bekannt, daß die teilimidierten Polymerisate untereinander und mit Polymethylmethacrylat nicht verträglich sind und trübe Mischungen ergeben. Auch unvermischte Polymethacrylimid-Kunststoffe sind manchmal trüb, was auf unverträgliche Polymerisatanteile hindeutet. In der EP-A 376 748 wird als Ursache für solche Trübungen eine Verteilungsbreite des Imi-

dierungsgrades von mehr als 5 % angegeben. Klare Polymethacrylimid-Kunststoffe mit einer Verteilungsbreite unter 5 % werden dadurch erhalten, daß die Imidierung in einer Lösung von Polymethylmethacrylat in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt wird. Es werden z.B. Imidierungsgrade von 75 bis 80 % erreicht. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß das Lösungsmittel nach der Umsetzung verdampft und vom abgespaltenen Methanol und nicht umgesetztem Amin getrennt werden muß.

Es gibt verschiedene Verfahren, bei denen Schmelzen von thermoplastischen Kunststoffen mit dünnflüssigen Behandlungsmitteln unter Druck vermischt werden. Gemäß DE-A 36 24 909 wird in eine Kunststoffschmelze ein flüssiges Treibmittel eingemischt, die Mischung gekühlt und durch Entspannung im thermoelastischen Zustand zu einem Schaumstoff expandiert. Zum Mischen der Bestandteile von höchst unterschiedlicher Viskosität wird eine besondere Mischvorrichtung verwendet, die an einen Extruder angeschlossen ist. Die Mischvorrichtung weist einen Rotor auf, der in einem Stator derart gelagert ist, daß ein Spalt für den Durchtritt des Gemisches aus Treibmittel und Thermoplasten während der Drehung des Rotors gebildet wird. Der Rotor weist an seiner Außenseite und der Stator an seiner Innenseite Höhlungen auf, die derart angeordnet sind, daß sie sich während der Drehung des Rotors gegenseitig überlappen und den Transfer des Gemisches aus Treibmittel und Thermoplasten zwischen den Höhlungen während des Durchtritts des Gemisches durch den Mischer veranlassen.

Aufgabe und Lösung

Die Erfinder haben festgestellt, daß die Trübung von teilimidiertem Polymethylmethacrylat oder von dessen Mischungen mit unbehandeltem Polymethylmethacrylat auf Anteilen von höher imidiertem Material beruht, das mit dem schwächer oder gar nicht imidierten Material nicht verträglich ist und sich als getrennte Phase aus der Mischung abscheidet. Die Bildung höher imidierter Anteile bei der Umsetzung einer Polymethylmethacrylat-Schmelze mit Ammoniak oder einem Amin im Extruder beruht anscheinend auf der schnellen Umsetzung. Das in die Schmelze eingepreßte Ammoniak oder Amin reagiert schneller mit den in nächster Umgebung vorhandenen Methylmethacrylateinheiten, als es in der Schmelze verteilt wird. Die nachfolgende Durchmischung der Schmelze hat nur noch die Folge, daß die an der Einführungsstelle gebildeten hoch imidierten Anteile in dem wenig oder gar nicht umgesetzten Polymermaterial fein verteilt werden, aber als getrennte Phase bestehen bleiben und Lichtstreuung verursachen.

Ähnliche Probleme können bei der Entgasung von Restmonomeren aus thermoplastischen Kunststoffschmelzen auftreten. Eine erfolgreiche Methode zur Verminderung des Restmonomergehaltes in der Schmelze besteht darin, eine kleine Menge Wasser in die Schmelze einzubringen. Bei der anschließenden Entgasung verdampft das Wasser und führt die Monomerdämpfe mit sich. Bei der Entgasung von Polymethylmethacrylat und anderen Polymeren mit hydrolysierbaren Gruppen besteht jedoch die Gefahr, daß an der Einführungsstelle eine verhältnismäßig hohe Wasserkonzentration auftritt, die zur Hydrolyse führt. Es können unverträgliche, teilhydrolysierte Polymerisatanteile entstehen, die zu Trübung oder Korrosion Anlaß geben.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die unerwünschte Ausbildung von Inhomogenitäten und Unverträglichkeiten beim kurzzeitigen Behandeln einer Kunststoffschmelze mit einem flüssigen Behandlungsmittel unter einem Druck und bei einer Temperatur, bei denen das Behandlungsmittel im flüssigen Zustand vorliegt, zurückzudrängen und die erwünschte Beeinflussung so schnell und so gleichmäßig vorzunehmen, daß bis zur Entgasung der erwünschte Erfolg eintritt.

Es wurde gefunden, daß dieses Ziel erreicht wird, wenn die Kunststoffschmelze in abgegrenzte Teilmengen zerteilt wird, einzelne Teilmengen mit dem Behandlungsmittel in Berührung gebracht und innerhalb einer Verweilzeit von weniger als einer Sekunde mit Anteilen wenigstens einer anderen Teilmenge vereinigt werden und von der entstandenen Mischung Anteile abgetrennt und mit einer anderen Teilmenge vereinigt werden und die Vorgänge des Abtrennens und Vereinigens mehrfach in Zeitabständen von weniger als einer Sekunde bis zur Bildung einer innigen Mischung der Kunststoffschmelze mit dem Behandlungsmittel wiederholt werden.

Durch das mehrfache Zerteilen in kleine Mengenteile und Vereinigen von Teilmengen wird das Behandlungsmittel so schnell in der Schmelze verteilt, daß ein ausreichend homogenes Behandlungsprodukt entsteht. Natürlich bleibt die mechanische Verteilung der Schmelze noch weit entfernt von dem molekularen Verteilungszustand, wie er gemäß EP-A 376 748 bei einer Polymerisatlösung erreicht wird. Es ist daher als überraschend anzusehen, daß die mechanische Zerteilung und Vereinigung einen gleichwertigen Erfolg erreichen läßt.

Anwendung der Erfindung

Obwohl sich das Verfahren der Erfindung auf viele verschiedenartige Behandlungsverfahren anwenden läßt, hat es in den Fällen besondere Bedeutung, in denen das Behandlungsmittel selbst

oder ein bei der Behandlung freigesetztes Folgeprodukt flüchtig sind und bei der anschließenden Entgasung abgezogen werden können. Auch dünnflüssige Behandlungsmittel, die sonst nur schwer in eine Kunststoffschmelze eingearbeitet werden können, lassen sich nach dem Verfahren der Erfindung verarbeiten. Das Behandlungsmittel soll bei den angewandten Druck- und Temperaturbedingungen flüssig oder allenfalls im überkritischen Zustandsbereich vorliegen.

Das Behandlungsmittel kann gegenüber dem Kunststoff reaktionsfähig sein. Ein wichtiges Anwendungsbeispiel ist die teilweise Umsetzung von Polymethylmethacrylat mit Ammoniak oder Aminen zu Methylmethacrylat-Methacrylimid-Copolymerisaten. Der Fall einer unerwünschten Reaktionsfähigkeit des Behandlungsmittels liegt bei der Schleppmittellentgasung, d.h. der Restmonomerenentfernung mittels Wasser aus Polymethylmethacrylat oder anderen Polymerisaten mit Carbonsäureestergruppen vor.

Ausführung der Erfindung

Das Verfahren der Erfindung wird vorzugsweise in der Weise ausgeführt, daß die Kunststoffschmelze in einem Extruder unter Druck gesetzt und in eine Mischvorrichtung eingeleitet wird, die einen Stator und einen Rotor aufweist. Zwischen diesen befindet sich ein enger Spalt. Das Behandlungsmittel wird unter einem mindestens gleichgroßen Druck in die Mischvorrichtung eingeleitet. Der Stator weist an seiner Innenseite und der Rotor an seiner Außenseite Höhlungen zur Aufnahme abgegrenzter Teilmengen der Kunststoffschmelze auf. Während der Rotation des Rotors in dem Stator überlappen sich die Höhlungen des Stators und des Rotors kurzzeitig in der Weise, daß unter dem herrschenden Druck Anteile der Teilmengen der mit dem Behandlungsmittel vermischten Schmelze aus jeder Höhlung abgetrennt und zwischen den Höhlungen des Rotors und des Stators ausgetauscht werden, wobei die abgetrennten Anteile jeweils in weiter strömungsabwärts gelegene Höhlungen übertreten. In der jeweiligen Überlappungsphase dringt also jeweils ein Anteil der Teilmenge aus einer Höhlung des Rotors in eine strömungsabwärts gelegene Höhlung des Stators ein, während gleichzeitig am anderen Ende dieser Höhlung eine gleichgroßer Schmelzeanteil in eine Höhlung des Rotors übertritt. Beim Fortschreiten der Rotation endet der Schmelzeübertritt mit dem Verschwinden der Überlappung und setzt erneut ein, sobald mit der nächsten Höhlung in Rotationsrichtung eine neue Überlappungsphase beginnt. Sofern sich zwischen dem Rotor und dem Stator jeweils eine Höhlung der einen Seite mit mehreren Höhlungen der anderen Seite überlappen können, tritt

eine weitere Verzweigung der Schmelzeströmung ein.

Mischer dieser Arbeitsweise werden englisch als "cavity transfer mixer" bezeichnet, die schon in den britischen Patentschriften 930 339 und 1 475 216 dargestellt sind. Weiterentwicklungen sind in DE-C 38 06 147 und 38 19 605 beschrieben. Eine genaue Beschreibung ihrer Wirkungsweise findet sich in der US Patentschrift 4,419,014. Eingehende Untersuchungen der Mischwirkung wurden von F. Hensen (Intern. Polymer Processing IV, 1989, 2), M. Gale, K. Storton, E. de Jong, D. South, S. Dominey, R. Hindmarch (Informationsschrift der Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, UK, vom 15. Nov. 1988) veröffentlicht. Sie werden vorwiegend zum Vermischen von thermoplastischen Kunststoffen untereinander oder mit Kautschuken, aber auch mit anderen Additiven wie Pigmenten, Füllstoffen, Gleitmitteln, Stabilisatoren oder Antistatika, eingesetzt. In jedem Fall dienen die Mischverfahren zum effektiven Einarbeiten dauerhafter Mischungsbestandteile. Dagegen war es bisher nicht bekannt, mit derartigen Mixern dünnflüssige Behandlungsmittel einzuarbeiten, die selbst oder deren Umsetzungsprodukte anschließend durch Entgasung wieder entfernt werden.

Die Verweilzeit, während der eine einzelne Teilmenge der Mischung aus der Schmelze und dem Behandlungsmittel in einer Höhlung des Mixers zwischen zwei Abtrennungs- und Vereinigungsvorgängen bestehen bleibt, liegt in der Regel weit unter 1 Sekunde, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1 Sekunden. Nach dieser Verweilzeit haben sich die Höhlungen des Rotors so gegenüber denen des Stators verschoben, daß eine neue Überlappungsphase entstanden ist. Daher dringt unter dem herrschenden Druck die Mischung aus den Höhlungen der einen Wandung in die strömungsabwärts gelegenen Höhlungen auf der anderen Seite ein und verdrängt einen Anteil der dort befindlichen Mischung in strömungsabwärts gelegene Höhlungen der gegenüberliegenden Seite. Die Höhlungen sind im Stator und im Rotor meist in Reihen entlang einer Umfangslinie angeordnet. In jeder Überlappungsphase tritt die Mischung in eine weiter strömungsabwärts gelegene Reihe ein, bis die Mischung am Ende des Mixers aus der letzten Höhlungsreihe austritt. Als Verweilzeit wird die Zeitspanne zwischen zwei Überlappungsphasen gerechnet, unabhängig davon, wie groß der übergetretene Anteil an den Teilmengen in den Höhlungen ist. Der Wechsel von Zerteilen und Vereinigen wiederholt sich so oft, bis die Mischung ganz durch den Mischer hindurchgeströmt ist. Wenn der Stator und der Rotor jeweils Y Reihen mit N Höhlungen enthalten, wird ein in den Mischer eintretender Materialstrom bis zu seinem Austritt N^{2Y} mal zerteilt

(F. Hensen). Die Verweilzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zerteilungsvorgängen ergibt sich aus dem Quotienten aus der Verweilzeit im Mischer und der Zahl der Zerteilungsvorgänge; sie liegt in der Regel weit unter 1/1000 Sekunde.

Die Größe der Teilmengen wird durch das Volumen der Höhlungen bestimmt. Sie müssen so klein sein, daß das Behandlungsmittel jede Teilmenge ausreichend stark durchdringen und im gewünschten Sinne beeinflussen kann. Teilmengen von 0,05 bis 10 ml haben sich im allgemeinen als hinreichend klein erwiesen.

Der Druck am Eingang des Mixers wird in der Regel durch die davor endende Extruderschnecke erzeugt und liegt beispielsweise im Bereich von 10 bis 250 bar. Zweckmäßig ist der Rotor des Mixers an die Achse der Extruderschnecke mechanisch angekoppelt und wird von dieser angetrieben. Das Behandlungsmittel wird unter wenigstens dem gleichen, vorzugsweise einem etwas höheren Druck am Beginn des Mixers, etwa durch Öffnungen in einer oder mehreren Höhlungen der ersten Höhlungsreihe, eingepreßt. Der Druckabfall bis zum Ausgang des Mixers beträgt in der Regel 5 bis 50 bar, so daß die Mischung mit einem Druck von 5 bis 200 bar aus dem Mischer austritt. Es ist vorteilhaft, diesen Druck während des kontinuierlichen Betriebs möglichst konstant zu halten. Dies geschieht zweckmäßig dadurch, daß die Mischung über ein geregeltes Druckhalteventil in den Entgasungsbereich geleitet wird. Als Regelgröße dient der Druck vor dem Eintritt in den Mischer; beim Anstieg dieses Druckes wird das Druckhalteventil weiter geöffnet und umgekehrt.

Die Entgasung der Mischung erfolgt nach einer wählbaren Verweilzeit, die durch die Strömungszeit vom Austritt aus dem Mischer bis zum Eintritt in die Entgasungszone bestimmt wird. Während dieser Zeit besteht die Gefahr der ungleichförmigen Veränderung der Mischung nicht mehr. Die Verweilzeit kann so lang eingestellt werden, bis die gewünschte gleichförmige Umsetzung eingetreten ist, oder so kurz gehalten werden, daß unerwünschte Veränderungen vermieden werden.

Zur Entgasung eignet sich ein üblicher Entgasungsextruder, in welchem die Mischung in eine Zone verminderten Druckes gefördert wird. Obwohl dieser Entgasungsextruder unmittelbar an den Mischer angeschlossen und von der gleichen Achse angetrieben werden kann, ist es zum Zwecke einer genaueren Druckregelung im Mischer vorteilhafter, den Entgasungsextruder von dem Mischer zu trennen und die Mischung von diesem über eine Leitung mit dem erwähnten Druckhalteventil in den Entgasungsextruder einzuleiten. Dort wird eine Temperatur im Schmelzebereich aufrechterhalten, die meist mit der im Mischer etwa übereinstimmt. Der Druck der Entgasungszone richtet sich nach

dem Dampfdruck des zu entgasenden Bestandteils. Manchmal genügt es, den Druck gegenüber dem im Mischer nur teilweise abzusenken. Vorzugsweise erfolgt die Entgasung bei atmosphärischem oder unteratmosphärischem Druck, gegebenenfalls in mehreren absteigenden Druckstufen bis zu einem Enddruck im Bereich von 400 bis 10 mbar. Aus der Entgasungszone werden die Dämpfe in üblicher Weise abgezogen. Die Schmelze wird anschließend in einer Pumpzone wieder auf erhöhten Druck gebracht und über eine Düse ausgetragen und gekühlt. Gewünschtenfalls können in der Pumpzone weitere Kunststoffe oder sonstige Zusätze eingemischt werden.

Eine Vielzahl von thermoplastischen Kunststoff kann nach dem Verfahren der Erfindung behandelt werden. Bevorzugt sind Kunststoffe, die bei Schmelzetemperaturen von 180 bis 320°C verarbeitbar sind und in diesem Temperaturbereich eine Schmelzviskosität von 1000 bis 15 000 Pa s haben. Besonders bevorzugt ist Polymethylmethacrylat. Darunter werden nicht nur Homopolymerisate des Methylmethacrylats verstanden, sondern auch dessen Copolymerisate mit niederen Alkylacrylaten, Styrol, Maleinsäureanhydrid sowie Mischungen solcher Polymerisate mit anderen Kunststoffen.

Die erhöhte Homogenität der erfindungsgemäß behandelten Kunststoffe fördert nicht nur deren innere Verträglichkeit sondern auch ihre Mischbarkeit mit anderen thermoplastischen Kunststoffen. Dies wirkt sich bei der Teilimidierung von Polymethylmethacrylat besonders vorteilhaft aus. Durch Umsetzung mit 0,01 bis 0,1 Mol Ammoniak oder eines primären Amins je Grundmol der Methylmethacrylateinheiten erhält man Methylmethacrylat-Methacrylimid-Copolymerisate mit einem Imidierungsgrad von 0,5 bis 15 %. Bevorzugt sind primäre aliphatische Amine mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methylamin. Sie werden zweckmäßig in Form einer 10- bis 60-gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung eingesetzt, deren Wasseranteil sich bei der Entgasung vorteilhaft auf die Entfernung von Restmonomeren und anderen flüchtigen Bestandteilen auswirkt. Bevorzugte thermoplastische Kunststoffe, die gemäß der Erfindung herstellbar sind, haben die Mischpolymerisat-Zusammensetzung:

- 1 - 15 Gew.-% Glutarimid-Einheiten,
- 1 - 6 Gew.-% Methacrylsäure-Einheiten,
- 0,5-10 Gew.-% Methacrylsäureanhydrid-Einheiten und zum verbleibenden Teil im wesentlichen Methylmethacrylat-Einheiten.

Unter Glutarimid-Einheiten werden die eingangs formelmäßig dargestellten Dimethacrylimidgruppen verstanden, in denen R ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, verstanden. Die Vicat-Erweichungstemperaturen der Umsetzungsprodukte liegen bei 110 bis 130°C. Sie zeichnen

sich durch hohe Klarheit aus, meßbar durch einen besonders niedrigen Trübungswert (Haze nach ASTM D 1003), die überraschenderweise auch beim Abmischen mit Polymethylmethacrylat-Formmassen nicht verloren geht. Bevorzugt sind Polymischungen aus

- A) 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf den Kunststoff) eines Mischpolymerisats aus 80 bis 99 Gew.-% (bezogen auf das Mischpolymerisat) Methylmethacrylateinheiten und 1 bis 15 Gew.-% Glutarimid-Einheiten und
- B) 90 bis 10 Gew.-% Polymethylmethacrylat.

Derartige Mischungen haben Vicat-Erweichungstemperaturen von 110 bis 130°C. Sie eignen sich für viele Verwendungszwecke, für die bisher überwiegend Polymethylmethacrylat eingesetzt wurde, z.B. Leuchtenabdeckungen für Kraftfahrzeuge, haben jedoch bei unverändert guten Witterungseigenschaften den Vorteil einer höheren thermischen Belastbarkeit.

Beispiel 1

Es wird eine Behandlungsvorrichtung verwendet, die aus einem Reaktionsextruder, einem nachgeschalteten Druckhalteventil und einem Entgasungsextruder mit zwei Entgasungsöffnungen, die an eine 40 mbar-Vakuumleitung angeschlossen sind, besteht. Der Reaktionsextruder hat einen Schneckendurchmesser $D = 45$ mm und enthält ein Mischteil von 45 mm Durchmesser und 5 D Länge mit einem Stator und einem Rotor, worin Reihen von halbkugelförmigen Vertiefungen mit 6 mm Durchmesser entlang von Umfangslinien angeordnet sind. Die Reihen sind in Längsrichtung in der Weise gegeneinander versetzt, daß sie sich wechselweise zwischen Stator und Rotor teilweise überlappen.

Je Stunde werden 10 kg einer PMMA-Formmasse (mit 1 Gew.-% Methylacrylateinheiten) eingebracht. Am Beginn des Mischteils werden bei 250°C und 100 bar mittels einer Dosierpumpe pro Stunde 10 g Methylamin in die Schmelze eingebracht. Das Reaktionsgemisch wird an dem Druckhalteventil entspannt und in den Entgasungsextruder eingeführt. Er hat einen Schneckendurchmesser $D = 30$ mm und eine Länge von 30 D. Die am Ende des Entgasungsextruders ausgetragene Formmasse ist glasklar. Durch NMR-Analyse wurde ein Gehalt von 7,7 Gew.-% Dimethacryl-N-methylimideinheiten festgestellt. Aus der Formmasse wurden Probekörper gespritzt, an denen eine Vicat-Erweichungstemperatur von 120°C und eine Trübung (Haze, 23°C) von 0,6 % gemessen wurde.

Beispiel 2

Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wird mit einer Formmasse aus reinem Polymethylmethacrylat wiederholt. Es werden pro kg Formmasse 5 g einer 40 %igen wäßrigen Methylaminlösung zugegeben.

Die erhaltene Formmasse enthält 5,3 Gew.-% Dimethacryl-N-methylimideinheiten und hat eine Vicat-Erweichungstemperatur von 125°C. Durch GC-Analyse wurde ein Restmonomergehalt von 100 ppm MMA gefunden.

Beispiel 3

Die gemäß Beispiel 2 erzeugte Formmasse wird auf einem Einschnexenextruder im von Verhältnis 50 : 50 Gew.-Tln. mit einer PMMA-Formmasse (mit 1 Gew.-% Methylacrylateinheiten) compoundiert. Aus der Mischung wurden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften Probekörper mit 50 mm Durchmesser und einer Dicke von 4 mm spritzgegossen. Die Transmission betrug 91,6 %, die Trübung (Haze, 23°C) 0,9 %. Die mittels DSC durchgeführte Bestimmung der Glasübergangsstufen ergab nur eine Stufe bei 125°C.

Beispiel 4

Die gemäß Beispiel 1 erzeugte Formmasse wurde mit einer solchen Menge eines nach DE-Patent 38 42 796 hergestellten Schlagzäh-Modifizierungsmittels (Emulsionspolymerisat mit butylacrylathaltigem Kern und PMMA-Schale) auf einem Einschnexenextruder compoundiert, daß eine Formmasse mit 14 Gew.-% an Polymerisiertem Butylacrylat erhalten wurde. Daraus wurden Probekörper zur Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit, der Wärmeformbeständigkeit und der optischen Eigenschaften spritzgegossen.

Kerbschlagzähigkeit (ISO 180/1A) bei 23°C: 7,2 kJ/m²

Vicat-Erweichungstemperatur (VST/B50): 108°C

Lichttransmission 90,2 %

Trübung (Haze, 23°C) 1,9 %.

Beispiel 5 - Vergleichsversuch

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsextruder wurde der Stator des Mischteils durch ein glattes Hohlzylinderstück ohne Höhlungen und der Rotor durch ein Schneckenteil von 45 mm Durchmesser ersetzt; beide Teile hatten eine Länge von 5 D. Das Schneckenteil war zweigängig ausgebildet und die Schneckengänge waren derartig bearbeitet, daß je 1 D Steigung 8 Stifte erhalten wurden. Mit der so veränderten Vorrichtung wurde das Verfahren gemäß Beispiel 1 unter gleichen Bedin-

gungen wiederholt. Das Methylamin wurde im Meteringbereich des Reaktionsextruders eingeführt.

Nach Umsetzung und Entgasung wie im Beispiel 1 wurde eine Formmasse erhalten, aus der Probekörper gespritzt wurden. Daran wurde eine Trübung (Haze, 23°C) von 18 % ermittelt.

Sequenzanalyse der Produkte der Beispiele 1 und 5 nach der ¹³C-Markierungsmethode und der Signalzuordnungsmethode nach E. Klesper, Pol.Bul. 2, 691 (1980): Das Produkt von Beispiel 1 ergab intensivere Methylsignale, woraus qualitativ auf eine geringere Blockbildung der Glutarimid-Einheiten als beim Produkt von Beispiel 5 geschlossen werden kann. Die stärkere Blockstruktur des letzteren führt wegen der bekannten Unverträglichkeit von PMMA- und PMMI-Molekülen zu Trübung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kurzzeitigen Behandeln einer Kunststoffschmelze mit einem flüssigen Behandlungsmittel unter einem Druck und bei einer Temperatur, bei denen das Behandlungsmittel im flüssigen Zustand vorliegt, wobei die Mischung anschließend entspannt und einer Entgasung unter vermindertem Druck unterworfen wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschmelze in abgegrenzte Teilmengen zerteilt wird, einzelne Teilmengen mit dem Behandlungsmittel in Berührung gebracht und innerhalb einer Verweilzeit von weniger als einer Sekunde mit Anteilen wenigstens einer anderen Teilmenge vereinigt werden und von der entstandenen Mischung Anteile abgetrennt und mit einer anderen Teilmenge vereinigt werden und die Vorgänge des Abtrennens und Vereinigens mehrfach in Zeitabständen von weniger als einer Sekunde bis zur Bildung einer innigen Mischung der Kunststoffschmelze mit dem Behandlungsmittel wiederholt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschmelze in einem Extruder unter Druck gesetzt und in eine Mischvorrichtung eingeleitet wird, die einen Stator und einen Rotor enthält, daß das Behandlungsmittel unter einem mindestens gleichgroßen Druck in die Mischvorrichtung eingeleitet wird, wobei der Stator an seiner Innenseite und der Rotor an seiner Außenseite Höhlungen zur Aufnahme abgegrenzter Teilmengen der Kunststoffschmelze aufweisen, die sich während der Rotation des Rotors in dem Stator in der Weise kurzzeitig überlappen, daß unter dem herrschenden Druck Anteile der

Teilmengen der mit dem Behandlungsmittel vermischten Schmelze aus jeder Höhlung abgetrennt und zwischen den Höhlungen des Rotors und des Stators ausgetauscht werden, wobei die abgetrennten Anteile jeweils in weiter strömungsabwärts gelegene Höhlungen über-treten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der in die Mischvorrichtung eintretende Schmelzestrom bis zu seinem Austritt N^{2Y} Teilungs- und Vereinigungsvorgängen unterworfen wird, wobei N die Zahl der Höhlungen in einer Umfangslinie des Rotors oder Stators und Y die Zahl der Reihen von Höhlungen im Rotor oder Stator ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschmelze durch den Eintritt in die Höhlungen in dem Stator und dem Rotor in Teilmengen von jeweils 0,05 bis 10 ml zerteilt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rotor durch Ankopplung an die Extruderschnecke angetrieben wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus der Schmelze und dem Behandlungsmittel nach dem Austritt aus der Mischvorrichtung über ein Druckhalteventil, das in der Mischvorrichtung einen konstanten Druck von 50 bis 400 bar aufrechterhält, in einen Entgasungsextruder eingeleitet und entgast wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Behandlungsmittel verwendet wird, das gegenüber dem Kunststoff reaktionsfähig ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff ein Polymer mit seitenständigen Carbonsäureestergruppen verarbeitet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel Wasser enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff Polymethylmethacrylat und als Behandlungsmittel ein primäres Amin oder Ammoniak eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Mol je Grundmol der Methylmethacrylateinheiten eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in Form einer 10- bis 60-gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung eingesetzt wird.
13. Klarer thermoplastischer Kunststoff, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Klarer thermoplastischer Kunststoff, enthaltend ein Mischpolymerisat aus
 - 1 - 15 Gew.-% Glutarimid-Einheiten,
 - 1 - 6 Gew.-% Methacrylsäure-Einheiten,
 - 0,5-10 Gew.-% Methacrylsäureanhydrid-Einheiten und zum verbleibenden Teil im wesentlichen Methylmethacrylat-Einheiten.
15. Klarer thermoplastischer Kunststoff nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch einen Trübung (Haze-Wert, 23°C) unter 2 %.
16. Klarer thermoplastischer Kunststoff, enthaltend eine Polymermischung aus
 - A) 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf den Kunststoff) eines Mischpolymerisats aus 80 bis 99 Gew.-% (bezogen auf das Mischpolymerisat) Methylmethacrylateinheiten und 1 bis 15 Gew.-% Glutarimid-Einheiten und
 - B) 90 bis 10 Gew.-% Polymethylmethacrylat.
17. Thermoplastischer Kunststoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente B schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat enthält.
18. Thermoplastischer Kunststoff nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch eine Trübung (Haze, 23°C) unter 2 %.

THIS PAGE BLANK (USPTO)